



TITLE:

逆ミセル中のAOTの動的構造と塩  
基触媒反応の相関(講演,基研研究会  
『膜の物理学』)

AUTHOR(S):

岡林, 博文; 吉野, 明広

---

CITATION:

岡林, 博文 ...[et al]. 逆ミセル中のAOTの動的構造と塩基触媒反応の相関  
(講演,基研研究会『膜の物理学』). 物性研究 1997, 68(3): 293-296

ISSUE DATE:

1997-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96065>

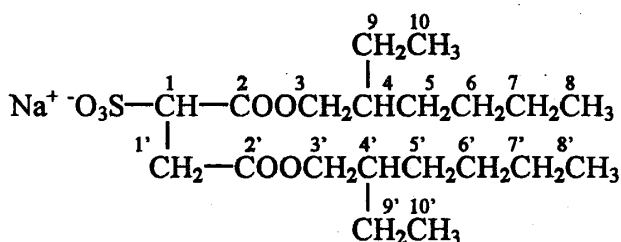
RIGHT:

[はじめに] 界面活性剤の形成する分子集合体の1つとしてミセルや逆ミセルも広義には膜を有する集合体である。近年ではそれらを反応場として利用する例が数多く報告されており、CMC(臨界ミセル濃度)以上の濃度での反応促進効果が報告されている。<sup>1)</sup> さらに、反応機構についても議論され、実用的にも応用されつつある。本稿ではミセルや逆ミセル場での反応を理解する上での指針を示すために、AOT(スキーム1)を題材にして解説を加える。ここでの反応とは溶媒または可溶化水である水が直接関与するAOT分子自身の水素-重水素交換反応と加水分解反応を指し、これらはミセルや逆ミセルの動的構造からくる水-油界面の性質を反映している。

**【実験】** **【材料】** 1,2-ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(エーロゾル OT、AOT)は市販品を文献の方法にしたがって精製した。精製した AOT は減圧デシケーター内で  $P_2O_5$  上で保管した。ベンゼン(純度 99%)と  $D_2O$ (同位体純度 99.75%)も市販品を使用した。ベンゼンは  $CaH_2$  の存在下で還流し、使用直前に蒸留した。 $^1H$ NMR 化学シフトの温度依存性の測定のために AOT- $C_6H_6$ - $D_2O$  系の試料溶液は以下のように調製した。AOT/ $C_6H_6$  の原液(重量比で 1 : 1)に  $D_2O$  をマイクロシリンジで加え、 $[D_2O]$  /  $[AOT]$  のモル分率(R) (試料 A, R = 4.6, 5.0, 5.6, 7.2, 8.4 及び 11.2) は異なるように調製した。H-D 交換速度の測定のために AOT- $C_6H_6$ -0.05 wt% NaOH- $D_2O$  (4:4:X, X = 0.8, 1.5 及び 2.0 の重さ, 試料 B) を調整した。

【NMR 測定】  $^1\text{H}$ NMR スペクトルは Varian XL-200 分光計を 200MHz で操作した。また、 $^2\text{H}$ NMR は 30.71 MHz で操作した。 $^1\text{H}$  化学シフト (ppm) は外部標準 ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$  (DSS) /  $\text{D}_2\text{O}$  溶液のキャピラリー) を用いた。重水素のスピンの緩和時間 ( $T_1$ ) は反復回復フーリエ変換法によって測定された、これは  $\pi - (1/2) \pi$  パルスを使って、5.12 s の獲得時間、そして 4.00 s の遅延時間、0.00391 - 4.0 s (10-18 ポイント) の範囲での  $\tau$  の値を変化させている。 $T_1$  での誤差はそれぞれの  $T_1$  の値の 3% 以内であった。さらに、 $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト (内部基準: ベンゼン- $\text{d}_6$ , 128.00 ppm) は Varian XL-200 NMR 分光計を 50.31 MHz で操作して測定した。

〔AOT 分子の帰属〕 AOT 分子における炭素原子の配列の番号づけはスキーム 1 に示した。また、水素原子については直接についた炭素の番号によって表した。これらの全ての炭素および水素は既に NMR によって区別して帰属されており、それをもとに研究を行った。<sup>2)</sup>



(スキーム 1)

[親水基付近での相互作用] AOT-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-D<sub>2</sub>O 逆ミセルにおける D<sub>2</sub>O 分子の挙動は <sup>2</sup>H NMR によって特徴づけられる。<sup>3)</sup> 図 1 から、<sup>2</sup>H 1/T<sub>1</sub> と R 値のプロットは 2 本の直線からなることが分かる。R < 6 での傾きが R > 6 より大きいことから、水分子の構造は束縛された結合水とバルクの水に近い自由水に区別される。同じく、AOT 分子の 2 と 2' の二つのカルボニル炭素は逆ミセルの親水基付近の相互作用の良いプローブとなる。AOT-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-D<sub>2</sub>O 系と AOT-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O 系の <sup>13</sup>C 1/T<sub>1</sub> の比較から水分子とカルボニル基の分子間の相互作用が計算される。<sup>4)</sup> すなわち、観測される R<sub>i</sub>(1/T<sub>1</sub>) は分子内の寄与 R<sub>1A</sub> と分子間の寄与 R<sub>1B</sub> の和となる。H と D の分子間の寄与の理論的な定数の差 (1/16) から、

$$[R_1]_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) = [R_{1A}] + [R_{1B}] \text{ および、}$$

$$[R_1]_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O}) = [R_{1A}] + 1/16[R_{1B}]$$

の二式が成り立つ。これらを連立させて、それぞれ、[R<sub>1A</sub>] と [R<sub>1B</sub>] を得る。水を 20wt% 含む AOT-ベンゼン系の結果より、[R<sub>1A</sub>] : [R<sub>1B</sub>] は 2C=O に対し 91 : 9 となり、2'C=O に対して 77 : 23 となった。このことは、α 鎖の 2'C=O は β 鎖の 2C=O と比較して 3 倍程度水分子と強く結合していることを示す。AOT-*n*-heptane-水系での AOT 分子の 2 と 2' の <sup>13</sup>C 化学シフトに対する水の添加効果から、2'C=O が水との水素結合によりある一定値に高磁場シフトするのに対し、2C=O では添加量に応じて高磁場シフトした。(図 2) すなわち、α 鎖の 2'C=O に結合した水分子は孤立し、一方、β 鎖の 2C=O について水分子は自由水の水分子と相互交換している。

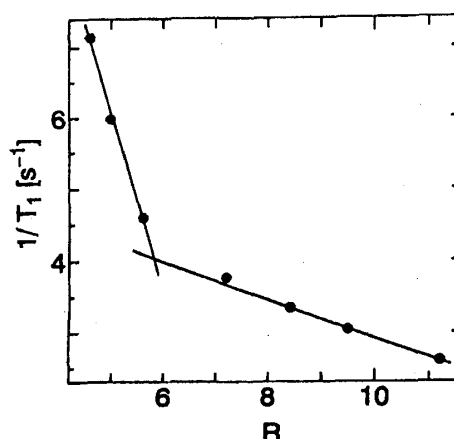


図 1. 試料 A の <sup>2</sup>H 1/T<sub>1</sub> に対する R 値依存性

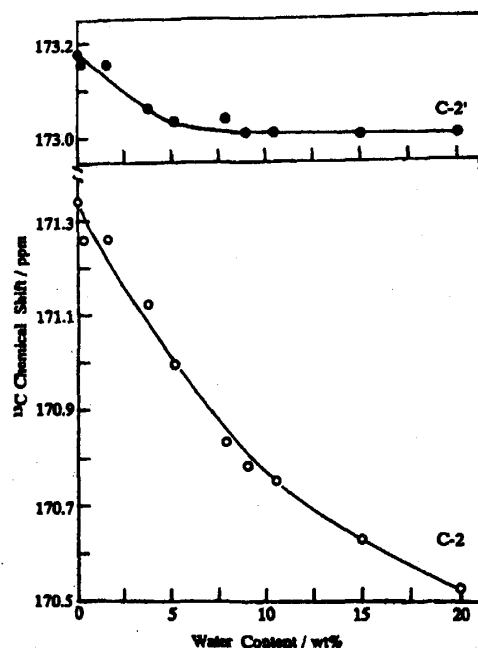


図 2. AOT-*n*-heptane-水系における 2 と 2' の <sup>13</sup>C 化学シフトの含水量依存性

表 1. α 鎖および β 鎖の緩和時間 <sup>13</sup>CT<sub>1</sub> 値と不斉による二次分裂 ΔS 値

$\alpha$	C3'	C4'	C5'	C6'	C7'	C8'	C9'	C10' <sup>a</sup>					
$\delta$ (ppm)	67.78	67.83	39.06	39.09	30.59	30.62	29.41	29.42	23.51	14.45	23.92	11.02	11.08
$\Delta S$ (ppm)	0.05		0.03		0.02		0.01						0.06
$T_1$ (s)	0.293	0.288	0.459		0.409	0.416	0.614	0.610	1.026	2.155	0.388	1.686	1.708
	(0.010)	(0.011)	(0.004)		(0.002)	(0.004)	(0.004)	(0.007)	(0.016)	(0.022)	(0.002)	(0.012)	(0.025)
$1/T_1^{\text{no}}$	1.879	1.912	1.173		1.599	1.572	1.171	1.178	0.714	0.378	1.889	0.471	0.465
NOR <sup>c</sup>	65	73	58		79	78	100		57	86	76	97	83
$\beta$	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10 <sup>a</sup>					
$\delta$ (ppm)	68.94	68.99	39.03	39.12	30.55	29.35	23.44	14.34	23.85	11.19	11.29		
$\Delta S$ (ppm)	0.05		0.09						0.07		0.10		
$T_1$ (s)	0.223	0.221	0.445	0.412	0.816	0.718	1.214	2.354	0.348	1.506	1.708		
	(0.006)	(0.004)	(0.004)	(0.006)	(0.038)	(0.002)	(0.007)	(0.024)	(0.028)	(0.018)	(0.028)		
$1/T_1^{\text{no}}$	2.160	2.179	1.210	1.307	0.801	1.001	0.604	0.346	2.106	0.527	0.465		
NOR <sup>c</sup>	58	55	61		72	71	100	95	76	100	100		

<sup>a</sup> Errors are listed in parentheses. <sup>b</sup> Corrected assignment from ref 14. <sup>c</sup> Normal NOE value (γ%, precision: 2%).

[逆ミセルの動的構造] AOT分子の特徴は3つの不斉炭素を持つことである。 $^1\text{H}$ や $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルには $\alpha$ 鎖と $\beta$ 鎖の区別だけでなくこの不斉炭素の効果が随所に現れる。<sup>5)</sup> 表1の $\Delta S$ 値は不斉による化学シフトの二次分裂を示す。特に、その効果は $\alpha$ 鎖の $\text{C}3'$ ,  $\text{C}4'$ ,  $\text{C}5'$ ,  $\text{C}6'$ と $\beta$ 鎖の $\text{C}3$ ,  $\text{C}4$ ,  $\text{C}9$ ,  $\text{C}10$ に集中している。 $1/T_1^{\text{DD}}$ は実測値と核のオーバーハウザー効果より $1/T_1^{\text{DD}} = 1/T_1 \times \text{NOR} \div 100$ で計算され、分子の運動性についての良いプローブとなる。表1で、 $1/T_1^{\text{DD}}$ を各炭素毎に $\alpha$ 鎖と $\beta$ 鎖について比較すると二次の分裂が現れている方の炭素の運動性の方が低いことが分かる。

NOESY や ROESY スペクトルは隣の原子核との繋がりのみならず空間的に近い原子核の情報も与える。図3では、真の NOE 交差ピークとして特に $4'-9$ ,  $4'-10$ ,  $5-9'$ ,  $5-10'$ ,  $6'-9$ が観測され、また、極性基部分では $3-8$ ,  $3-10$ ,  $3-8'$ ,  $3-10'$ ,  $3'-7$ ,  $3'-8'$ が観測された。このことは $\beta$ 鎖のメチル基が $\alpha$ 鎖の根元の $3'$ に近い事を示す。しかしながら、運動性の高い炭素については ROESY を測定する必要がある。表2には観測された全ての真の ROE 交差ピークを示す。非常に強い $4-4'$ の交差ピークは $\text{H}4$ と $\text{H}4'$ の水素の緊密な接触を示す。 $\text{H}4$ 水素

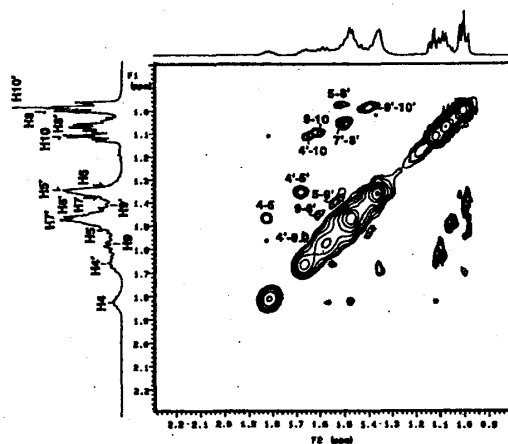


図3. AOT- $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{D}_2\text{O}$ 系のエチルヘキシル部分の NOESY スペクトル

表2. ROESYによる真の ROE 交差ピーク

Intrachain correlation		$\alpha$ -, $\beta$ -interchain correlation			
$\alpha$ -chain	$\beta$ -chain				
$(1'-3')^{\text{N}}$	$(1-3)^{\text{N}}$	$(1-5)^{\text{N}}$	$(3-5)^{\text{N}}$	$(4-4')^{\text{P}}$	$(5-8)^{\text{N}}$
$(1'-7')^{\text{N}}$	$(1-8)^{\text{N}}$	$(1-7)^{\text{N}}$	$(3-7)^{\text{N}}$	$(4-6)^{\text{N}}$	$(5-10)^{\text{P}}$
$(3'-6')^{\text{P}}$	$(1-10)^{\text{N}}$	$(1-8)^{\text{N}}$	$(3-8)^{\text{N}}$	$(4-8)^{\text{N}}$	$(5'-9)^{\text{N}}$
$(3'-8')^{\text{N}}$	$(3-8)^{\text{N}}$	$(1'-3)^{\text{N}}$	$(3'-5)^{\text{P}}$	$(4'-6)^{\text{N}}$	$(7'-8)^{\text{N}}$
$(3'-10')^{\text{N}}$	$(3-10)^{\text{N}}$	$(1'-7)^{\text{N}}$	$(3'-7)^{\text{N}}$	$(4'-7)^{\text{P}}$	$(7'-10)^{\text{N}}$
$(5'-8')^{\text{N}}$	$(5-8)^{\text{N}}$	$(1'-8)^{\text{N}}$	$(3'-10)^{\text{N}}$	$(4'-8)^{\text{P}}$	$(8'-9)^{\text{P}}$
$(7'-10')^{\text{P}}$		$(1'-10)^{\text{N}}$			$(9'-8)^{\text{P}}$

\* Only genuine ROE cross-peaks are listed. N: negative ROE, P: positive ROE.

は $\text{H}6'$ や $\text{H}8'$ 水素と $\text{H}4'$ 水素は $\text{H}6$ ,  $\text{H}7$ ,  $\text{H}8$ 水素と近接している。 $\alpha$ 鎖と $\beta$ 鎖の $\text{C-H}$ 間の立体的近接のさらなる情報は $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NOE値から得られる。各々の $\text{H}1$ ,  $\text{H}3$ ,  $\text{H}4$ ,  $\text{H}9$ の水素が選択的に(低出力で)照射される時、 $\text{C}3'$ 信号のNOE値は30~39%である。さらに、各々の $\text{H}1'$ ,  $\text{H}3'$ ,  $\text{H}4'$ の水素への選択的照射から $\text{C}3$ 信号のNOE値は23~39%である。これらの選択的NOEの結果は $\text{C}3'$ (または $\text{C}3$ )の炭素原子の $\beta$ -鎖(または $\alpha$ -鎖)の極性基部分への接近を示している。 $\text{H}4$ (または $\text{H}4'$ )水素の結果から、 $\text{C}4'$ ,  $\text{C}5'$ ,  $\text{C}6'$ (または $\text{C}4$ ,  $\text{C}5$ ,  $\text{C}6$ )の炭素原子のNOE値は21~33%(または21~29%)である。これも $\text{C}4$ (または $\text{C}4'$ )のメチル基の $\text{C}4'$ ,  $\text{C}5'$ ,  $\text{C}6'$ (または $\text{C}4$ ,  $\text{C}5$ ,  $\text{C}6$ )セグメントへの $\alpha$ -鎖と $\beta$ -鎖の接近を示している。特に、 $\text{H}3$ 水素の照射下での $\text{C}7$ ,  $\text{C}8$ 炭素原子の13~19%の値は、 $\beta$ 鎖の $\text{C}7$ と $\text{C}8$ 部分の高い運動性による $\text{H}3$ 水素への接近を意味している。これらの結果から、次のモデルが提案できる。 $\alpha$ 鎖の $\text{C}3'$ - $\text{C}4'$ - $\text{C}5'$ - $\text{C}6'$ は特に $\text{C}3'$ - $\text{C}4'$ 軸回りの回転が束縛されてミセルの半径を形成している。しかし、 $\beta$ 鎖の $\text{C}3$ - $\text{C}4$ 軸回りの回転は束縛されておらず、 $\text{C}3$ - $\text{C}4$ - $\text{C}9$ - $\text{C}10$ は折れ曲がって分子間の隙間を埋めている。

[逆ミセルでの界面活性分子の反応性]  $^1\text{H}$ NMRや電気伝導度は分子集合体の存在状態の情報を与える。AOT逆ミセル系では $^1\text{H}$ NMRは343 Kでの構造変化を示唆した。電気伝導度からも323-353 Kの範囲で2つの存在状態が確認され、ビシナル結合定数の変化より、図4のような高温でのミセル断片の生成を仮定した。

AOT 分子自身の水素-重水素交換反応と加水分解反応については  $^1\text{H}$ NMR の積分値を用いた。その結果、 $\beta$  鎖の 2-カルボニル炭素の隣の  $\text{C1}$  炭素に付いた水素は  $\text{NaOH}$  存在下で水分子と相互交換することがわかった。AOT 分子は、水溶性ミセルでは 0.005wt% の  $\text{NaOH}$  存在下で重水素交換し、0.01wt% 以上では室温でさえも加水分解を起こした。可溶化水量を制御した逆ミセル系では、0.05wt% において同じく重水素交換し、この場合  $80^\circ\text{C}$  でも加水分解を起こさなかった。この事実は溶液構造から説明される。ミセルでは水中に親水基部分が開いて水分子が深く浸透するのに対し、逆ミセルでは疎水基は油層に開いてるが親水基は逆に中央に集まり水分子の浸透を妨げている。

AOT- $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{D}_2\text{O}$  逆ミセル系の擬一次水素-重水素交換反応速度のアレニウスプロットを図 5 に示す。結果は  $343\text{ K}$  で 2 つの領域 I と II に分けられ、領域 I では逆ミセル、領域 II ではミセル断片に対応した顕著な違いを示し、それぞれ、可溶化された  $\text{D}_2\text{O}$  の含量  $R$  に強く依存した。領域 I では  $R$  が増加すると、全てのパラメータは増加する。(表 3) 逆に、領域 II では  $R$  の増加は全ての値の減少を引き起こす。このような大きな違いは二種類の水と親水基の  $2\text{C}=\text{O}$  と  $2'\text{C}=\text{O}$  の性質の差に起因する。領域 I では  $R$  が小さいとき、 $\text{OD}^-$  はまず  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  領域に局部的に濃縮される。よって、 $R < 6$  の時  $\Delta H^\ddagger$  減少の原因となる。特に、 $R$  が非常に小さい時の負の  $\Delta S^\ddagger$  は  $^1\text{C}-\text{H}$ —重結合の破壊と  $^1\text{C}-\text{D}$ —重結合の生成が同時に起こる遷移過程による。 $R$  が 6 に近づくと  $\text{OD}^-$  は次には  $2\text{C}=\text{O}$  領域から、最終的には  $2'\text{C}=\text{O}$  領域にまで

影響を及ぼす。 $R > 6$  の時、水和殻の融合とウォータープールの生成が起こり、異なる結合部位間の  $\text{OD}^-$  アニオンの非局在化が  $\Delta H^\ddagger$  の増加を引き起こす。この時、異なる結合部位間または結合水と自由水間的高速交換は増進し、均一系のような反応 (例えば引き抜き反応) に代わる、そしてこれは  $\Delta S^\ddagger$  を負から正へ変える。一方、領域 II のミセル断片においても局部的に濃縮された  $\text{OD}^-$  の影響は作用し、同様の反応機構が仮定できる。

以上の結果より、 $\text{H}-\text{D}$  交換反応での逆ミセル触媒反応の性質は  $323\text{--}343\text{ K}$  の範囲で  $R$  値が 5.6 以下の時に最も顕著で、動的構造が反応に大きく影響していることが分かった。

[参考文献] 1) O'Connor, C. J. et.al. *J. Org. Chem.* 1973, 38, 3371. 2) Yoshino, A. et.al. *Colloids and Surfaces* 1992, 67, 67. 3) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 8418. 4) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 7036. 5) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9592.

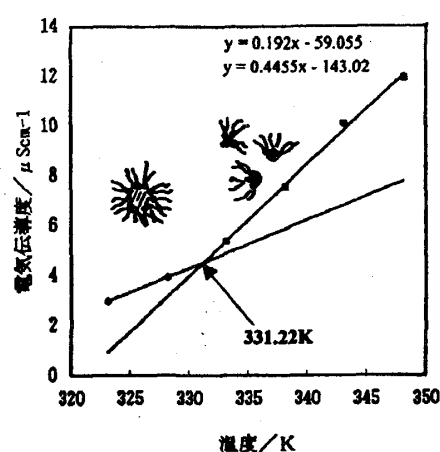


図 4. AOT- $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{H}_2\text{O}$  系の電気伝導度の温度依存性

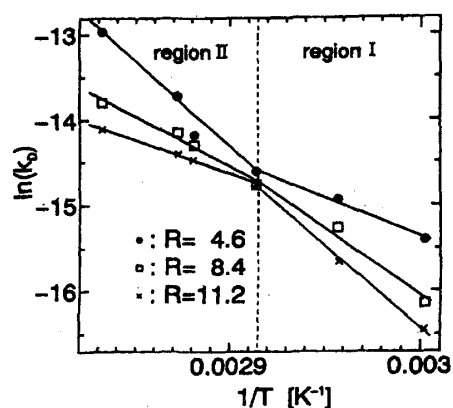


図 5. AOT- $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{D}_2\text{O}$  系の反応速度のアレニウスプロット

表 3. AOT- $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{D}_2\text{O}$  系の反応速度の熱力学パラメータ

region	R	$E_a$ (kJ/mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/(K mol))
I	4.6	61.7	3.0	58.9	-197.3
	8.4	129.8	13.3	127.0	1.1
	11.2	159.1	17.8	156.3	86.0
II	4.6	155.4	17.3	152.5	75.8
	8.4	99.4	8.7	96.5	-88.0
	11.2	66.0	3.6	63.1	-185.3